

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年9月15日 (15.09.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/085357 A1

- (51)国際特許分類⁷: C08L 83/07, 83/05, C08J 9/28
- (21)国際出願番号: PCT/JP2004/002883
- (22)国際出願日: 2004年3月5日 (05.03.2004)
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (72)発明者; および
- (75)発明者/出願人(米国についてのみ): 白崎慎也 (SHIRASAKI, Shinya) [JP/JP]; 〒9190614 福井県あわら市伊井11-1-1 新道繊維工業株式会社 S C事業部内 Fukui (JP). 深町忠則 (FUKAMACHI, Tadanori) [JP/JP]; 〒9190614 福井県あわら市伊井11-1-1 新道繊維工業株式会社 S C事業部内 Fukui (JP). 渡田光男 (HAMADA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒9190614 福井県あわら市伊井11-1-1 新道繊維工業株式会社 S C事業部内 Fukui (JP).
- (74)代理人: 久保田芳譽 (KUBOTA, Yoshitaka); 〒2620014 千葉県千葉市花見川区さつきが丘1丁目43番地の27 アサ国際特許事務所千葉オフィス内 Chiba (JP).
- (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, WIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG) の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

規則4.17に規定する申立て:

- AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, WIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG) の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

添付公開書類:

- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EMULSION COMPOSITION FOR SILICONE RUBBER SPONGE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING SILICONE RUBBER SPONGE

(54)発明の名称: シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物、その製造方法およびシリコーンゴムスポンジの製造方法

(57) Abstract: An emulsion composition for silicone rubber sponges which comprises (A) a combination of either (a) a liquid diorganopolysiloxane having at least two alkenyl groups per molecule or a pasty mixture of (a) a liquid diorganopolysiloxane having at least two alkenyl groups per molecule and (d) a reinforcing filler with (b) an organopolysiloxane having at least two silicon-bonded hydrogen atoms per molecule and (c) a platinum catalyst, (B) an aqueous solution of a water-soluble polymer, and (C) an emulsifying agent; and a process for producing a silicone rubber sponge, which comprises curing the composition to form a molding and heating the molding to convert it into the silicone rubber sponge.

(57)要約: (A)(a)1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサン、または(a)1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサンと(d)補強性充填剤とのペースト状混合物、(b)1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(c)白金系触媒、(B)水溶性ポリマーの水溶液および(C)乳化剤からなる、シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物;その製造方法;および、該組成物を硬化させて成形体とし、該成形体を加熱してシリコーンゴムスポンジとする、シリコーンゴムスポンジの製造方法。

WO 2005/085357 A1

明細書

シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物、その製造方法およびシリコーンゴムスポンジの製造方法

5

技術分野

本発明は、シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物、その製造方法、および、そのエマルション組成物からシリコーンゴムスポンジを製造する方法に関する。

10

背景技術

シリコーンゴムスポンジは、耐熱性、耐候性に優れ、軽量であることから、かかる特性を活かして、パッキング、ガスケット、O リング等の自動車部品；複写機ロールの表面被覆材；各種シール材などとして使用されている。従来、かかるシリコーンゴムスポンジ形成用に、以下のとおり数多くの組成物が提案されている。
15 例えれば、特公昭44-461と特開平7-247436には、アゾビスイソブチロニトリルに代表される熱分解型有機発泡剤を配合してなるシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が教示されており、特開平5-209080には、外殻が熱可塑性プラスチックであり、ブタンやイソブタンのような揮発性炭化水素を内包
20 したバルーンを配合してなるシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が提案されている。しかし、熱分解型有機発泡剤やその熱分解物は衛生的でない。また、加熱時に熱分解型発泡剤が分解して発生するガスを発泡剤としたり、熱膨張性のバルーンを発泡剤としているために、密閉下での成形、圧縮成形が困難であり、単純形状の成形品には向いているものの、複雑な形状を有する成形品用途には不向き

という問題点があり、その用途は限定されている。

特開昭5 4-135865には、アルケニル基含有ジオルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンと少量の水と白金系触媒からなり、ヒドロシリル化反応により架橋する際に、該オルガノハイドロジェンポリシロキサンと水との反応で発生した水素ガスによって発泡させるシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が教示されており、特開平5-70692には、水の代りに液状アルコールを使用するシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が教示されており、特開平11-130963には、アルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサンおよび白金系触媒からなるヒドロシリル化反応架橋性組成物であって、過剰のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと水と1価もしくは多価アルコールにより発泡させるシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が教示されている。これらヒドロシリル化反応架橋性、すなわち、付加反応硬化型シリコーンゴムスポンジ形成性組成物はいずれも硬化する際に発生する水素ガスを発泡剤として用いるので安全性に難点がある。しかも、圧縮成形やインジェクション成形においてはキャビティへの材料仕込み量によってセル構造が不均一になったり、金型の部品寸法と成形後の部品寸法が異なり寸法精度が悪いという問題点がある。特公平7-122000には、オルガノポリシロキサン、乳化剤、水および粘稠剤からなるエマルジョンを発泡剤として含有し、水の蒸発、膨張を利用して発泡させるシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が教示されており、特開2002-114860には、アルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサンおよび白金系触媒からなるヒドロシリル化反応架橋性、すなわち、付加反応硬化型組成物であって、水を含有した吸水性ポリマー粉末を含有しているシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が教示されているが、圧縮成形用途に好適で、成形品であるスポンジ成形体の寸法

精度に優れるものの、セルの細かさやセルの均一性に欠けるという問題点がある。

特開昭59-12832には、両末端ヒドロキシル基封鎖ジオルガノポリシロキ

サンと有機錫触媒からなる縮合反応硬化型のシリコーンエマルションを凍結し
て硬化し、解凍後に水を除去してシリコーンゴムスポンジを作製する方法が教示

5 されているが、この方法では凍結、解凍に多くのエネルギーと長時間を必要とし
て生産性が悪く、有機錫触媒を含有するので耐熱性がよくないという問題点があ
る。他方、ヒドロシリル化反応架橋性、すなわち、付加反応硬化型シリコーンゴ
ムエマルション組成物、および該エマルション組成物からシリコーンゴムやコー
テイング膜を製造する方法は知られているが、付加反応硬化型シリコーンゴムス
10 ポンジ用エマルション組成物、および該エマルション組成物からシリコーンゴム
スポンジを製造する方法は知られていない。

発明の開示

本発明の目的は、有機発泡剤や水素ガス、揮発性炭化水素ガスを発泡剤にするこ

15 となく、セル径が小さく、その均一性が良好なシリコーンゴムスポンジを得るた
めのエマルション組成物と、シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を製
造する方法と、該エマルション組成物から寸法精度が優れ、セル径が小さく、そ
の均一性が良好なシリコーンゴムスポンジを効率よく製造する方法を提供する
ことにある。

20 本発明は、

1. (A) (a - 1) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状ジオル
ガノポリシロキサン、または(a - 1) 1分子中に少なくとも2個のアルケニ
ル基を有する液状ジオルガノポリシロキサンと(a - 4) 補強性充填剤とからな
る液状シリコーンゴムベース、(a - 2) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原

子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(a - 3) 白金系触媒、(B¹) (b-1)水溶性ポリマーの水溶液および (C) 乳化剤からなり、成分 (A) における (a - 1) ~ (a - 3) または (a - 1) ~ (a - 4) は付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を形成するものであり、成分 (A) における (a - 1) ~ (a - 3) の合計量または (a - 1) ~ (a - 4) の合計量 100 重量部に対し、成分 (B) を 50 ~ 250 重量部、成分 (C) を 0.1 ~ 10 重量部の割合で含むことを特徴とするシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物。

2. (A) (a - 1) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサン、または (a - 1) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサンと (a - 4) とからなる液状シリコーンゴムベース、(a - 2) 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンおよび (a - 3) 白金系触媒を混合して付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を調製し、該付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を (B¹) (b-1)水溶性ポリマーの水溶液および (C) 乳化剤と混合してエマルションにすることを特徴とする 1. 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の製造方法。

3. (A) (a - 1) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサン、または (a - 1) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサンと (a - 4) 槍強性充填剤とからなる液状シリコーンゴムベースを、(B¹) (b-1)水溶性ポリマーの水溶液および (C) 乳化剤と混合してエマルションにし、該エマルションと (a - 2) 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンと (a - 3) 白金系触媒を混合することを特徴とする 1. 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の製造方法。

4. (A) (a - 1) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサン、または(a - 1) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサンと(a - 4) 補強性充填剤とからなる液状シリコーンゴムベース、(a - 2) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(a - 3) 白金系触媒、(B²) (b - 1)水溶性ポリマーと(C) 乳化剤の水溶液からなり、成分(A)における(a - 1)～(a - 3) または(a - 1)～(a - 4) は付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を形成するものであり、成分(A)における(a - 1)～(a - 3) の合計量または(a - 1)～(a - 4) の合計量100重量部に対し、成分(b - 1)と水の合計量を10～250重量部、成分(C)を0.1～10重量部の割合で含むことを特徴とするシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物。
5. 成分(b - 1)がアクリル酸系ポリマーのナトリウム塩であり、成分(C)が非イオン系界面活性剤であることを特徴とする1. または4. 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物。
- 15 6. アクリル酸系ポリマーのナトリウム塩がポリアクリル酸ナトリウム塩であることを特徴とする5. 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物。
7. 成分(B¹)、または成分(B²)中に、成分(b - 1)が0.1～5重量%含まれていることを特徴とする1. または4. 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物。
- 20 8. 成分(b - 1)がアクリル酸系ポリマーのナトリウム塩であり、成分(C)が非イオン系界面活性剤であることを特徴とする2. または3. 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の製造方法。
9. アクリル酸系ポリマーのナトリウム塩がポリアクリル酸ナトリウム塩であることを特徴とする8. 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物

の製造方法。

10. 成分 (B¹) または成分 (B²) 中に、成分(b - 1)が0. 1～5重量%含まれていることを特徴とする2. または3. 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の製造方法。
- 5 11. 1. または4. 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を硬化させて湿潤状態のシリコーンゴム様成形体を形成し、次いで該成形体を加熱することにより水を蒸発させてシリコーンゴムスポンジとなすことを特徴とするシリコーンゴムスポンジの製造方法。
12. シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を室温～120℃未満で硬化させ、該硬化物を120℃～250℃で加熱することを特徴とする11. 記載のシリコーンゴムスポンジの製造方法。
- 10 13. シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物が気泡を含まないことを特徴とする11. または12. 記載のシリコーンゴムスポンジの製造方法。; に関する。
- 15 発明を実施するための最良の形態
本発明のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物に使用される (A) (a) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサン、(b) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンおよび(c) 白金系触媒からなる付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物は、常温にて液状を呈し、(c) 成分の触媒作用により (b) 成分中のケイ素原子結合水素原子が (a) 成分中のケイ素原子結合アルケニル基に付加することにより、(a) 成分と (b) 成分が架橋し硬化してゴム状となる。
(a) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシ

- ロキサン中のアルケニル基としてはビニル基、アリル基、プロペニル基、ヘキセニル基が例示されるが、製造の容易性の点からビニル基が好ましい。アルケニル基以外の有機基としては、メチル基；エチル基、プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；3，3，3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基が例示されるが、
5 製造の容易性の点からメチル基が好ましい。本成分の分子構造は直鎖状、分枝を含む直鎖状のいずれであってもよい。本成分の分子量は、本成分が常温において液状であれば特に限定されず、25°Cにおける粘度が100 mPa·s以上、100，000 mPa·s以下であることが好ましい。
- 10 かかる本成分として、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルポリシリコサン、メチルアルキルポリシリコサン、メチルビニルポリシリコサン、ジメチルシリコサン・メチルビニルシリコサンコポリマー、メチルフェニルポリシリコサン、メチル（3，3，3-トリフロロプロピル）ポリシリコサン；両末端トリメチルシリコ基封鎖のメチルビニルポリシリコサン、ジメチルシリコサン・メチルビニルシリコサンコポリマー；両末端ジメチルヒドロキシルシリコ基封鎖のメチルビニルポリシリコサン、ジメチルシリコサン・メチルビニルシリコサンコポリマー；両末端メチルジビニルシリコ基もしくはトリビニルシリコ基封鎖のジメチルポリシリコサンが例示される。上記ジオルガノポリシリコサンは2種以上組み合わせてもよい。
- 15 次に、(b) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素を有するオルガノポリシリコサンは(a) 成分の架橋剤であり、(c) 成分の触媒作用により本成分中のケイ素原子結合水素原子が、(a) 成分中のケイ素原子結合アルケニル基に付加して(a) 成分を架橋させ、硬化させるものである。本成分は1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するが、(a) 成分中のケイ素原

子結合アルケニル基が2個のときは、3個以上のケイ素原子結合水素原子を有する必要である。(b) 成分中のケイ素原子結合有機基としては、メチル基；エチル基、プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；3, 3, 3-トリプロロプロピル基、3-クロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基が例示される。本成分の分子構造は、直鎖状、分岐状、環状、網目状のいずれでもよい。本成分の重合度は2以上であれば特に限定されないが、25°Cにおける粘度が3～10,000 mPa·sであることが好ましい。

(a) 成分と(b) 成分の配合比は、(b) 成分中のケイ素原子結合水素原子と(a) 成分中のケイ素原子結合アルケニル基のモル比が(0.5:1)～(20:1)となるような量が好ましく、(0.8:1)～(5:1)となるような量がより好ましい。これは、このモル比が0.5より小さいと良好な硬化性が得られにくく、20より大きいと硬化物の硬度が高くなり過ぎるからである。

(c) 白金系触媒は、(b) 成分中のケイ素原子結合水素原子が、(a) 成分中のケイ素原子結合アルケニル基に付加して(a) 成分を架橋させ、硬化させるための触媒である。これには、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、塩化白金酸ヒジビニルテトラメチルジシロキサンの錯体、ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金錯体、塩化白金酸とβ-ジケトンの錯体、β-ジケトンの白金錯体、ロジウム化合物、パラジウム化合物が例示される。(c) 成分は、(b) 成分中のケイ素原子結合水素原子が(a) 成分中のケイ素原子結合アルケニル基に付加して(a) 成分を架橋させ、硬化させるのに十分な量、いわゆる触媒量を用いる。具体的には、(A) 成分中に白金系金属換算で1～1000重量ppm用いるとよい。

この液状シリコーンゴム組成物には、流動性を調節したり、硬化物の機械強度を向上させるために各種の充填剤を配合してもよい。このような充填剤としては、

ヒュームドシリカ、沈降シリカ、エアロゲルなどの補強性シリカ系充填剤；カーボンブラック、コロイド状炭酸カルシウム、ヒュームド二酸化チタンなどの補強性充填剤；石英微粉末、けいそう土、アルミニノケイ酸粉末、酸化マグネシウム粉末、沈降法炭酸カルシウムなどの半補強性ないし非補強性充填剤；ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどの有機ケイ素化合物で疎水化処理した補強性シリカ系充填剤；樹脂酸や高級脂肪酸処理した炭酸カルシウム粉末が例示される。とりわけ、(a) 成分と (d) 補強性充填剤、特に補強性シリカ系充填剤とを予め混練してペースト状混合物を作り、他成分と配合することが好ましい。ペースト状混合物を作る際に加熱下混練することが好ましく、ヘキサメチルジシラザンやシラノール基封鎖ジメチルシロキサンのような疎水化剤を添加して混練してもよい。(d) 補強性充填剤は (a) 成分 100 重量部当たり 1～60 重量部、好ましくは 5～40 重量部配合するとよい。

(a) 成分～(c) 成分の混合物は常温でも付加反応しがちであり、乳化中や乳化物の保存中に架橋反応が進行するのを防止するために、付加反応抑制剤をさらに配合することが好ましい。付加反応抑制剤としてアセチレンアルコール、エン・イン化合物、ベンゾトリアゾール、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンが例示される。付加反応抑制剤は、(a) 成分と (b) 成分の常温での付加反応を抑制し、加熱下で付加反応を阻害しない量を (A) 成分中に含有させるとよい。付加反応抑制剤の好ましい配合量は (a) 成分～(c) 成分の合計量 100 重量部当たり通常 0.01～5 重量部である。

(A) 成分には、さらに必要に応じてアルコール類、顔料、耐熱剤、難燃剤、可塑剤、抗菌剤、防かび剤、接着性付与剤などを配合してもよい。

(B) 水溶性ポリマーの水溶液は、(A) 成分を乳化する為の溶質である。

(B) 成分中の水は、シリコーンゴムスポンジ用エマルションの調製に必要な溶質であり、清浄であればよく、その種類は制限されない。水道水、井戸水、イオン交換水、蒸留水が例示される。(B) 成分の配合量は (A) 成分における (a)、(b)、(c) の合計量 100 重量部当たり 50～250 重量部であり、好ましく 5 は 70～200 重量部である。50 重量部より少ないと (A) 成分を乳化しにくくなり、形成されるシリコーンゴムスポンジの発泡倍率が小さくなり、250 重量部を超えると、形成されるシリコーンゴムスポンジの強度が損なわれるからである。(B) 成分中に含有される水溶性ポリマーは、従来からエマルションの増粘剤や粘稠剤として使用されるものでよく、(B) 成分の粘性を高めて、少ない 10 乳化剂量でも安定なエマルションを調製するために配合される。(B) 成分中の含有量は 0.1～5 重量%、好ましくは 0.5～3 重量% である。その含有量が 0.1 重量% より低いときは水溶性ポリマーの水溶液の粘性が低くて安定なエマ 15 ルションが得難く、5 重量% を超えるときは粘性が高過ぎてエマルションからの脱気が困難となり、いずれも好ましくない。

かかる水溶性ポリマーは、水に溶解したときの粘性が高いものが好ましく、分子中に付加反応を阻害する官能基や原子（窒素、イオウ、リン、砒素など）を有しないものが好ましい。天然高分子、変性天然高分子、合成高分子のいずれでもよい。具体例として、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム塩、カラギーナンなどの天然水溶性高分子；カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、カルボキシエ 20 チルセルロースのナトリウム塩、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体；変性デンプン、デキストリン、デキストランなどのデンプン誘導体；ポリビニルアルコール；ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリル酸・メタクリリル酸ナトリウム塩などのアクリル酸系ポリマーのナトリウム塩が例示されるが、エマ

ルーションの安定性の点からアクリル酸系ポリマーのナトリウム塩、とりわけポリアクリル酸ナトリウム塩が好ましい。これら水溶性ポリマーは2種以上を併用してもよい。

(C) 乳化剤は、(A) 成分を(B) 成分中に乳化して安定なエマルションを形成するため配合される。乳化力があればその種類は特には限定されないが、分子中に付加反応を阻害する官能基や原子(窒素、イオウ、リン、砒素など)を有しない非イオン系乳化剤が好ましい。非イオン系乳化剤としての非イオン系界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、エチレングリコールモノ脂肪酸エステル、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ソルビタンモノ脂肪酸エステル、ソルビタントリ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンジ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステルあるいはPOE多価アルコール類が例示される。これら乳化剤は、HLB値が6～14であるものが好ましい。

これら乳化剤は2種以上を併用してもよい。

(A) 成分を、水溶性ポリマーを含有していて粘性の高い(B) 成分中に乳化するので、(C) 成分の配合量は、水中に乳化する場合に較べて大幅に減量が可能である。(C) 成分の配合量は、(A) 成分100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～7重量部である。0.1重量部より少ないと安定なシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物となり難くいことがあり、10重量部を超えるとシリコーンゴムスポンジの耐熱性が低下しがちであるからである。

(A) 成分を乳化するのに水溶性ポリマーと乳化剤の水溶液を使用してもよい。かかる(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分から成るシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物は、例えば次のような製造方法で調製することができる。

- (1) 所定量の（A）液状シリコーンゴム組成物と所定量の（B）水溶性ポリマーの水溶液と所定量の（C）乳化剤を高速攪拌ミキサーに投入して所定時間攪拌混合する。
- (2) (A) 成分中の（a）成分、(B) 水溶性ポリマーの水溶液、(C) 乳化剤の各
5 所定量を高速攪拌ミキサーに投入し、所定時間攪拌混合した後に、所定量の（b）成分と（c）成分を添加して攪拌混合する。
- (3) (A) 成分中の（a）成分、水溶性ポリマーと（C）乳化剤の水溶液の各所定量を高速攪拌ミキサーに投入し、所定時間攪拌混合した後に、所定量の（b）成分と（c）成分を添加して攪拌混合する。
- 10 ここで使用する高速攪拌ミキサーとしてはホモミキサー、パドルミキサー、ヘンシェルミキサー、ホモディスパー、コロイドミル、真空混合攪拌ミキサー、2軸押出機等が例示されるが、乳化力が優れ安定なエマルジョンが得られるものであれば、特に限定されない。
- かかるシリコーンゴムスponジ用エマルジョン組成物の調製時に気泡を巻き込
15 んでいるときは、脱気後に硬化に供することが好ましい。
- かかるシリコーンゴムスponジ用エマルジョン組成物から種々の方法でシリコーンゴムスponジを作製することができる。例えば、シリコーンゴムスponジ用エマルジョン組成物を圧縮成形用のシート状の金型のキャビティに注入し、加圧下で常温～120°C、好ましくは50～100°Cの温度に保持して湿潤状態のシリコーンゴムスponジ様成形体を形成させ、金型から取り出して120～250°Cで加熱して湿潤状態のシリコーンゴムスponジ様成形体から水を除去することにより、セルが均一でしかも細かいシリコーンゴムスponジを得ることができる。また、シリコーンゴムスponジ用エマルジョン組成物をノズルからロッド状に吐出し、例えば80～100°Cの熱水中に導入して硬化させ、硬化物を熱風

乾燥することにより紐状のシリコーンゴムスポンジを作製することもできる。あるいは、シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を合成繊維織物やガラスクロス上にコーティングし、例えば50～120℃に加熱して硬化させ、熱風乾燥することにより、あるいは加熱して脱水しつつ硬化させることによりシリコーンゴムスポンジ膜を形成することができる。

実施例

以下、本発明を実施例、比較例により詳細に説明する。以下の記載において、部とあるのは重量部を、%とあるのは重量%をそれぞれ意味し、粘度は25℃での値を示す。シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物ならびにシリコーンゴムスポンジの各特性は下記の条件で測定した。

- ・シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の乳化状態；調製直後のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の外観を目視により観察して判定した。
- ・シリコーンゴムスポンジの密度；シート状のシリコーンゴムスポンジを一定直径のポンチで打ち抜き、その打ち抜いたゴムスポンジ片の重量と厚みを測定し、重量／体積（g／cm³）を密度として算出した。
- ・寸法精度；熱風乾燥してできたシート状のシリコーンゴムスポンジの厚さ（mm）を熱風乾燥前のシリコーンゴムスポンジ様シートの厚さ（mm）で割った比を寸法精度として算出した。
- ・セル径；シート状のシリコーンゴムスポンジを拡大鏡により観察した。

実施例1～実施例3

攪拌羽付き混合機に、粘度10,000mPa·sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシリコサン（ビニル基含有量0.14%）[(a)]成

分] 100部、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ のヒュームドシリカ [(d) 成分] 20部、疎水化処理剤としてのヘキサメチルジシラザン5部および水1部を投入して均一に混合し、180°C、減圧下で2時間混合して流動性のあるペースト状シリコーンゴムベース、すなわち、液状シリコーンゴムベースを調製した。このベース
5 を冷却後、その100部に、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン/メチルハイドロジエンシロキサン共重合体(ケイ素原子結合水素含有量0.8%) [(b) 成分] 0.5部と、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンの錯体(白金濃度0.4%) [(c) 成分] 0.1部と付加反応抑制剤としての3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3オール0.1部を加え均一に混合して液状
10 シリコーンゴム組成物を得た。この液状シリコーンゴム組成物 [(A) 成分] にポリアクリル酸ナトリウムの水溶液(ポリアクリル酸ナトリウム含有量1.0%)
[(B) 成分]、HLB値6.6のポリオキシエチレンジラウレート [(C) 成分]、HLB値10.4のポリオキシエチレンジオレエート [(C) 成分] を、表1に示す配合比で、市販のアビテックスミキサー((株)マツバラ製)に投入し、回転
15 数9000 rpmで10分間攪拌混合して、それぞれシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を調製した。

次に、シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物から気泡を除くため真空ポンプで脱気した後、厚さ2mmのシート状金型のキャビティに流し込み、90°C
に10分間保持して硬化することにより湿潤状態のシリコーンゴムスポンジ様
20 シートを得た。これらシートを150°Cの熱風式オーブンに入れ1時間かけて熱風乾燥することにより、それぞれシート状のシリコーンゴムスポンジを得た。シート状のシリコーンゴムスポンジの形状は金型内面形状を忠実に反映していた。
その密度、寸法精度およびセル径を測定し、表1に示した。これらの結果から、本発明によるシリコーンゴムスポンジは、寸法精度と金型追随性に優れ、セル径

が小さく、その均一性が良好なものであることがわかった。

比較例 1～比較例 2

ポリアクリル酸ナトリウムの水溶液の代わりに水を使用した以外はすべて実施

5 例 1～実施例 3 と同一の原料を使用して表 1 に示す配合比で、実施例 1～実施例
3 と同一の手順に従い、シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の調製を
試みたが、安定なエマルション組成物を調製できず、湿潤状態のシリコーンゴム
スポンジ様シートを得ることができなかつた。

10 比較例 3

アビテックスミキサー ((株) マツバラ製) に、実施例 1～実施例 3 で調製した

液状シリコーンゴム組成物 100 部、吸水性ポリマー (三洋化成工業株式会社製
のアクリル酸塩重合体部分ナトリウム塩架橋物、商品名サンフレッシュ ST 50
0 D) でゲル化させた水 (該吸水性ポリマー含有量 2.0%) 120 部およびボ
15 リオキシエチレンジラウレート 7 部を投入し混合してシリコーンゴムスポンジ
用エマルション組成物を調製した。実施例 1～実施例 3 と同一の手順に従ってシリ
コーンゴムスポンジを作製し、その密度、寸法精度およびセル径を測定して、
その結果を表 1 に示した。

表1

| | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 |
|-----------------------------|--------------|--------------|---------------|----------|----------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 液状シリコーンゴム 組成物(部) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ポリアクリル酸 ナトリウムの水 溶液(部) | 120 | 180 | 120 | | | |
| 吸水性ポリマー でゲル化させた 水(部) | | | | | | 120 |
| 水(部) | | | | 60 | 60 | |
| ポリオキシエチ レンジオレエー ト(部) | 0.6 | 0.6 | 0.6 | | 12 | |
| ポリオキシエチ レンジラウレー ト(部) | 2.5 | 2.5 | | 18 | | 7 |
| 乳化状態 | 良好 | 良好 | 良好 | 乳化せ ず | 乳化せ ず | 良好 |
| 密度 | 0.58 | 0.48 | 0.61 | | | 0.57 |
| 寸法精度 | 1.0 | 1.0 | 0.99 | | | 0.99 |
| セル径(mm) | 0.1 ~ 0.2 | 0.1 ~ 0.2 | 0.05 ~ 0.1 | | | 0.2~ 0.8 |

実施例 4

攪拌羽付き混合機に、粘度 40,000 mPa·s の分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルビニルシリコサンコポリマー（ビニル基含有量 0.14%）【(a) 成分】100 部とジメチルジクロロシランで疎水化処理したヒュームドシリカであるアエロジル R-972（日本アエロジル株式会社製）20 部を投入して均一に混合し、180°C で 2 時間混合して、流動性のあるペースト状シリコーンゴムベース、すなわち、液状シリコーンゴムベースを調製した。このベースを冷却し、その 100 部に、両末端トリメチルシリキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルハイドロジェンシリコサン共重合体（ケイ素原子結合水素含有量 0.8%）【(b) 成分】0.5 部と塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシリコサンの錯体【(c) 成分】0.1 部（白金濃度 0.4%）と付加反応抑制剤としての 3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール 0.1 部を加え均一に混合して液状シリコーンゴム組成物を得た。この液状シリコーンゴム組成物【(A) 成分】100 部、ポリアクリル酸ナトリウムの水溶液（ポリアクリル酸ナトリウム含有量 2%）120 部、サンノニック SS-50（三洋化成工業株式会社製の高級アルコール系非イオン系界面活性剤、HLB 10.5）2.5 部、サンノニック SS-70（三洋化成工業株式会社製の高級アルコール系非イオン系界面活性剤、HLB 12.8）2.5 部を容器に計量し、T.K. ホモミキサ-MARK II 2.5 型（特殊機化工業株式会社製）に投入し、回転数 5000 rpm で 5 分間かけて混合してシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を調製した。

このシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を真空ポンプで脱気した後、深さ 2 mm のシート状金型のキャビティに流し込み、90°C に 15 分保持して硬化することにより、湿潤状態のシリコーンゴムスポンジ様シートを得た。このシ

ートを実施例 1～実施例 3 と同一の方法で熱風乾燥してシート状のシリコーンゴムスponジを得た。シート状のシリコーンゴムスponジの形状は金型内面形状を忠実に反映していた。その密度、寸法精度およびセル径を測定した。密度は 0. 5 9、寸法精度は 0. 9 8、セル径は 0. 0 5～0. 1 mm であり、寸法精度と 5 金型追随性に優れ、セル径が小さく、その均一性が良好なものであることがわかつた。

比較例 4

実施例 4において、ポリアクリル酸ナトリウムの水溶液の替わりに吸水性ポリマー 10 ー（三洋化成工業株式会社製のアクリル酸塩重合体部分ナトリウム塩架橋物、商品名サンフレッシュ ST 500 D）でゲル化させた水（該吸水性ポリマー含有量 0. 3 %） 120 部を使用した以外はすべて実施例 4 と同一の条件でシート状のシリコーンゴムスponジを作成した。その密度は 0. 5 8、寸法精度は 0. 9 8、セル径は 0. 2～1. 0 mm であり、ばらつきが大きかった。

15

実施例 5

1 分子中に少なくとも 2 個のビニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサンと沈降シリカと 1 分子中に 3 個以上のケイ素原子結合水素を有するオルガノポリシロキサンと白金系触媒などからなる液状シリコーンゴム組成物 DY 35-7 20 00A/B（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製） 100 部に、ポリアクリル酸ナトリウム塩の水溶液（ポリアクリル酸ナトリウム塩含有量 2 %） 120 部、サンノニック SS-50（三洋化成工業株式会社製の高級アルコール系非イオン系界面活性剤、HLB 10. 5） 2. 5 部、サンノニック SS-70（三洋化成工業社製の高級アルコール系非イオン系界面活性剤、HLB 12. 8） 2.

5部を容器に計量し、T. K. ホモミキサーMARK II 2. 5型（特殊機化工業株式会社製）に投入し、回転数5000 rpmで5分間かけて攪拌混合してシリコーンゴムスポンジ用エマルションを調製した後、実施例4と同一の条件で脱気、硬化、熱風乾燥してシート状のシリコーンゴムスポンジを得た。シート状のシリ

- 5 コーンゴムスポンジの形状は金型内面形状を忠実に反映していた。その密度は0.57、寸法精度は0.99、セル径は0.05～0.1 mmであった。

これらの結果から、本発明によるシリコーンゴムスポンジは、寸法精度と金型追随性に優れ、セル径が小さく、その均一性が良好なものであることがわかった。

10 実施例 6

実施例1～実施例3で調製した液状シリコーンゴム組成物[(A)成分]100部、ポリアクリル酸ナトリウムの水溶液(ポリアクリル酸ナトリウム含有量1.0%)

[(B)成分]70部、カルボキシメチルセルロースの水溶液(カルボキシメチルセルロース含有量3.0%) [(B)成分]30部、HLB値6.6のポリオキ

- 15 シエチレンジラウレート [(C)成分]2部およびHLB値10.4のポリオキシエチレンジオレート [(C)成分]0.5部をアビテックスマキサー(株式会社マツバラ製)に投入し、回転数9000 rpmで10分間攪拌混合して、シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を調製した。このシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の乳化状態は良好であった。

- 20 次に、このシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物から実施例1～実施例3と同一条件でシート状のシリコーンゴムスポンジを作成した。シート状のシリコーンゴムスポンジの形状は金型内面形状を忠実に反映していた。その密度は0.64、寸法精度は0.95、セル径は0.05～0.1であった。これらの結果から、本発明によるシリコーンゴムスポンジは、寸法精度と金型追随性に優れ、

セル径が小さく、その均一性が良好なものであることがわかった。

実施例 7

実施例 6において、ポリアクリル酸ナトリウムの水溶液（ポリアクリル酸ナトリウム含有量 1.0%）[(B) 成分] 50 部、カルボキシメチルセルロースの水溶液（カルボキシメチルセルロース含有量 3.0%）[(B) 成分] 50 部を使用した他は実施例 6 と同一条件でシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を調製した。このシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の乳化状態は良好であった。このシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物から実施例 1～実施例 3 と同一条件でシート状のシリコーンゴムスポンジを作成した。シート状のシリコーンゴムスポンジの形状は金型内面形状を忠実に反映していた。

その密度は 0.63、寸法精度は 0.93、セル径は 0.05～0.1 であった。

これらの結果から、本発明によるシリコーンゴムスポンジは寸法精度と金型追随性に優れ、セル径が小さく、その均一性が良好なものであることがわかった。

15

実施例 8

攪拌羽付き混合機に、粘度 10,000 mPa·s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量 0.14%）[(a) 成分] 100 部、ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理した表面積 200 m²/g のヒュームドシリカ [(d) 成分] 17 部を投入して均一に混合し、180℃、減圧下で 2 時間混合して流動性のあるペースト状シリコーンゴムベース、すなわち、液状シリコーンゴムベースを調製した。このベース 100 部、ポリアクリル酸ナトリウムの水溶液（ポリアクリル酸ナトリウム含有量 1.0%）[(B) 成分] 100 部、HLB 値 6.6 のポリオキシエチレンジラウレート [(C) 成分] 2 部

およびH L B 値1 0 . 4 のポリオキシエチレンジオレエート [(C) 成分] 0 . 5 部をT . K . ホモミキサーMARK II 2 . 5型 (特殊機化工業株式会社製) に投入し、回転数9 0 0 0 r p mで1 0 分間攪拌混合してエマルションを調製した。次いで、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン／メチルハイドロ 5 ジエンシロキサン共重合体 (ケイ素原子結合水素含有量0 . 8 %) [(b) 成分] 0 . 5部と、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンの錯体 (白金濃度0 . 4 %) [(c) 成分] 0 . 3部と付加反応抑制剤としての3 , 5-ジメチル- 1-ヘキシン-3オール0 . 0 1部を加え均一に混合してシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を得た。このシリコーンゴムスポンジ用エマルション組 10 物の乳化状態は良好であった。

真空ポンプでこのシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を脱気した後、厚さ2 mmのシート状金型のキャビティに流し込み、9 0 °Cに1 0 分間保持して硬化することにより湿潤状態のシリコーンゴムスポンジ様シートを得た。これらシートを1 5 0 °Cの熱風式オーブンに入れ1 時間かけて熱風乾燥することにより、シート状のシリコーンゴムスポンジを得た。シート状のシリコーンゴムスポンジの形状は金型内面形状を忠実に反映していた。その密度は0 . 6 1 、寸法精度は0 . 9 9 、セル径は0 . 1 ~ 0 . 2 mmであった。これらの結果から、本発明によるシリコーンゴムスポンジは、寸法精度と金型追随性に優れ、セル径が小さく、その均一性が良好なものであることがわかった。

20

産業上の利用可能性

本発明のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物は、寸法精度に優れ、セル径が小さく、その均一性がよいシリコーンゴムスポンジを作製するのに有用である。

本発明のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の製造方法は、乳化剤量が少なくとも乳化状態が良好なシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を製造するのに有用である。

本発明のシリコーンゴムスポンジの製造方法は、有機発泡剤や水素ガス、揮発性
5 炭化水素ガスを発泡剤にすることなく、寸法精度に優れ、セル径が小さく、その均一性がよいシリコーンゴムスポンジを作製するのに有用である。金型を使用してシリコーンゴムスポンジを成形するときは金型追随性よく製造するのに有用である。

10

15

20

請求の範囲

1. (A) (a - 1) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサン、または (a - 1) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサンと (a - 4) 補強性充填剤とからなる液状シリコーンゴムベース、(a - 2) 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(a - 3) 白金系触媒、(B¹) (b-1) 水溶性ポリマーの水溶液および (C) 乳化剤からなり、成分 (A) における (a - 1) ~ (a - 3) または (a - 1) ~ (a - 4) は付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を形成するものであり、成分 (A) における (a - 1) ~ (a - 3) の合計量または (a - 1) ~ (a - 4) の合計量 100 重量部に対し、成分 (B) を 50 ~ 250 重量部、成分 (C) を 0.1 ~ 10 重量部の割合で含むことを特徴とするシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物。
- 15 2. (A) (a - 1) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサン、または (a - 1) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサンと (a - 4) とからなる液状シリコーンゴムベース、(a - 2) 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンおよび (a - 3) 白金系触媒を混合して付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を調製し、該付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を (B¹) (b-1) 水溶性ポリマーの水溶液および (C) 乳化剤と混合してエマルションにすることを特徴とする請求項 1 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の製造方法。

3. (A) (a - 1) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサン、または(a - 1) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサンと(a - 4) 補強性充填剤とからなる液状シリコーンゴムベースを、(B¹) (b - 1) 水溶性ポリマーの水溶液および(C) 乳化剤と混合してエマルションにし、該エマルションと(a - 2) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンと(a - 3) 白金系触媒を混合することを特徴とする請求項1記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の製造方法。
- 10 4. (A) (a - 1) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサン、または(a - 1) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する液状ジオルガノポリシロキサンと(a - 4) 補強性充填剤とからなる液状シリコーンゴムベース、(a - 2) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(a - 3) 白金系触媒、(B²) (b - 1) 水溶性ポリマーと(C) 乳化剤の水溶液からなり、成分(A)における(a - 1)～(a - 3) または(a - 1)～(a - 4) は付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を形成するものであり、成分(A)における(a - 1)～(a - 3) の合計量または(a - 1)～(a - 4) の合計量100重量部に対し、成分(b - 1)と水の合計量を10～250重量部、成分(C)を0.1～10重量部の割合で含むことを特徴とするシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物。
- 20 5. 成分(b - 1)がアクリル酸系ポリマーのナトリウム塩であり、成分(C)が非イオン系界面活性剤であることを特徴とする請求項1または請求項4記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物。

6. アクリル酸系ポリマーのナトリウム塩がポリアクリル酸ナトリウム塩であることを特徴とする請求項 5 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物。
- 5 7. 成分 (B¹)、または成分 (B²) 中に、成分(b - 1)が 0. 1 ~ 5 重量%含まれていることを特徴とする請求項 1 または請求項 4 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物。
8. 成分(b - 1)がアクリル酸系ポリマーのナトリウム塩であり、成分 (C) が非イオン系界面活性剤であることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の製造方法。
9. アクリル酸系ポリマーのナトリウム塩がポリアクリル酸ナトリウム塩であることを特徴とする請求項 8 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の製造方法。
10. 成分 (B¹) または成分 (B²) 中に、成分(b - 1)が 0. 1 ~ 5 重量%含まれていることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物の製造方法。
- 15 20 11. 請求項 1 または請求項 4 記載のシリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を硬化させて湿潤状態のシリコーンゴム様成形体を形成し、次いで該成形体を加熱することにより水を蒸発させてシリコーンゴムスポンジとなすことを特徴とするシリコーンゴムスポンジの製造方法。

26

1 2. シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物を室温～120℃未満で硬化させ、該硬化物を120℃～250℃で加熱することを特徴とする請求項1記載のシリコーンゴムスポンジの製造方法。

5 1 3. シリコーンゴムスポンジ用エマルション組成物が気泡を含まないことを特徴とする請求項11または請求項12記載のシリコーンゴムスポンジの製造方法。

10

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1' C08L83/07, C08L83/05, C08J9/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1' C08L83/00-83/16, C08G77/00-77/62, C08J9/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| E,X | JP 2004-143332 A (Shindo Sen'i Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 May, 2004 (20.05.04), Claims 1 to 5; examples 1 to 4 (Family: none) | 1-13 |
| E,A | JP 2004-91569 A (Nichias Corp.), 25 March, 2004 (25.03.04), Claims 1 to 5 (Family: none) | 1-13 |
| X | JP 61-108640 A (Dow Chemical Japan Ltd.), 27 May, 1986 (27.05.86), Claims; page 4, lower right column, line 7 to page 5, lower left column, line 2; page 7, upper left column, lines 3 to 15 & US 4559369 A & EP 183367 A2 | 1-13 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2004 (21.06.04)Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 61-103945 A (Dow Corning Corp.), 22 May, 1986 (22.05.86), Claims; page 6, upper left column, line 15 to page 7, upper left column, line 15 & US 4572917 A & EP 183370 A2 | 1-13 |
| A | JP 59-12830 A (Dow Corning Corp.), 23 January, 1984 (23.01.84), Page 3, lower left column, lines 1 to 12; page 7, upper left column, lines 6 to 20 & US 4473667 A & EP 97915 A1 | 1-13 |
| A | JP 59-12832 A (Dow Corning Corp.), 23 January, 1984 (23.01.84), Page 6, upper right column, lines 5 to 13 & US 4391921 A & EP 97914 A1 | 1-13 |
| A | JP 6-207038 A (Wacker Chemie GmbH.), 26 July, 1994 (26.07.94), Claims 1 to 8, particularly, Claim 7; Par. No. [0032] & US 5332762 A & EP 553889 A1 | 1-13 |
| A | JP 6-287348 A (Lignite Kabushiki Kaisha), 11 October, 1994 (11.10.94), Claims 1 to 3; Par. No. [0015] & US 5362761 A & EP 522585 A1 | 1-13 |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

| | | |
|----------------------|--------------------------------|--------------|
| Int. Cl ⁷ | C 08 L 83/07, C 08 L 83/05, | C 08 J 9/28, |
|----------------------|--------------------------------|--------------|

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

| | | |
|----------------------|--|--------------|
| Int. Cl ⁷ | C 08 L 83/00- 83/16, C 08 G 77/00- 77/62, | C 08 J 9/28, |
|----------------------|--|--------------|

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2004年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2004年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2004年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

| |
|---------------------|
| WPI/L CAS ONLINE |
|---------------------|

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| EX | J P 2004-143332 A(新道繊維工業株式会社) 2004.05.20, 請求項1~5, 実施例1~4(ファミリーなし) | 1-13 |
| EA | J P 2004-91569 A(ニチアス株式会社) 2004.03.25, 請求項1~5(ファミリーなし) | 1-13 |
| X | J P 61-108640 A(ダウ コーニング コーポレーション) 1986.05.27, 特許請求の範囲, 第4頁右下欄第7行~第5頁 左下欄第2行, 第7頁左上欄第3~15行 &US 4559369 A&EP 183367 A2 | 1-13 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

| | |
|--|---|
| 国際調査を完了した日 21.06.2004 | 国際調査報告の発送日 06.7.2004 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員） 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 |

| C(続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 61-103945 A(ダウ コーニング コーポレーション) 1986.05.22, 特許請求の範囲, 第6頁左上欄第15行~第7頁 左上欄第15行&US 4 572917 A&EP 183370 A2 | 1-13 |
| A | JP 59-12830 A(ダウ・コーニング・コーポレーション) 1984.01.23, 第3頁左下欄第1~12行, 第7頁左上欄第6~20行 &US 4 473667 A&EP 97915 A1 | 1-13 |
| A | JP 59-12832 A(ダウ・コーニング・コーポレーション) 1984.01.23, 第6頁右上欄第5~13行 &US 4 391921 A&EP 97914 A1 | 1-13 |
| A | JP 6-207038 A (ワカーケー ゲゼルシャフト ミット ベシヨンクテル ハフツング) 1994.07.26, 請求項1~8(特に請求項7), 段落[0032] &US 5 332762 A&EP 553889 A1 | 1-13 |
| A | JP 6-287348 A(リグナイト株式会社) 1994.10.11, 請求項1~3, 段落[0015] &US 5 362761 A&EP 522585 A1 | 1-13 |